

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31704

(P 2001-31704 A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001. 2. 6)

(51) Int. Cl. 7

C08F 2/18
2/44

識別記号

F I

C08F 2/18
2/44

テーマコード (参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-204352

(71) 出願人 000005968

(22) 出願日 平成11年7月19日 (1999. 7. 19)

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 須堯 保成

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

F ターム(参考) 4J011 BB01 BB09 JA01 JA06 JB02

JB25

(54) 【発明の名称】高吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

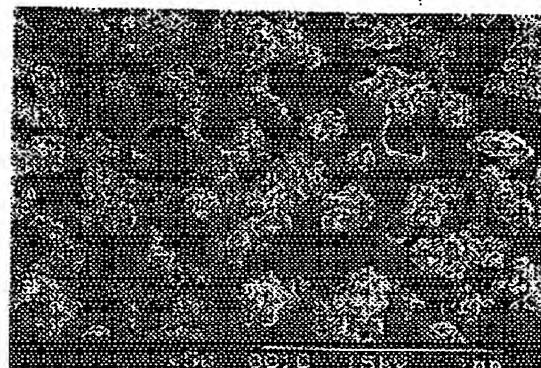
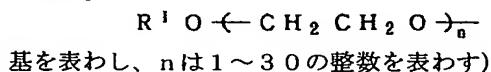
【課題】 紙おむつ等に用いるのに好適な高吸水性樹脂の製造法を提供する。

【解決手段】 疎水性有機溶媒中で水溶性モノビニルモノマーを懸濁重合して高吸水性樹脂を製造するに際し、疎水性有機溶媒中に非イオン系分散剤を、モノマー水溶液中に式(1)で表されるリン酸エステル系分散剤をそれぞれ含有させておき、かつ疎水性有機溶媒を重合条件下に維持して、これにモノマー水溶液を逐次供給することを特徴とする方法。

【化1】

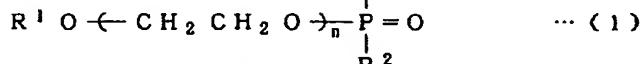
(式中、R¹ は炭素数8~30のフェニル基で置換されていてもよいアルキル基、又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R² は水酸基又は

【化2】



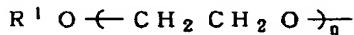
【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性有機溶媒に、水溶性モノビニルモノマー及び重合開始剤を含有するモノマー水溶液を供給して懸濁重合させる高吸水性樹脂の製造方法において、疎水性有機溶媒中に非イオン系分散剤を、モノマー水溶



(式中、 R^1 は炭素数8~30のフェニル基で置換されているてもよいアルキル基又はアルキル基で置換されてもよいアリール基を表わし、 R^2 は水酸基又は

【化2】



基を表わし、 n は1~30の整数を表わす)

【請求項2】 モノマー水溶液を、全重合時間の20%以上の時間をかけて疎水性有機溶媒中に供給することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 式(1)において、 R^1 がオクチルフェニル基であることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 式(1)において、 n が2~15であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 水溶性モノビニルモノマーが、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩、アクリルアミド及びメタクリルアミドよりなる群から選ばれたモノビニルモノマー又はこれを主体とするものであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 モノマー水溶液が、水溶性モノビニルモノマーに対して少割合のポリビニルモノマー及びモノビニルモノマーの官能基と反応する官能基を複数個有する多官能化合物よりなる群から選ばれた架橋剤を含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 疎水性有機溶媒中の非イオン系分散剤の濃度X(重量%)と、モノマー水溶液中の一般式(1)で表されるリン酸エステル系分散剤の濃度Y(重量%)とが、下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

$$【数1】 1 \leq Y/X \leq 10 \dots (2)$$

$$0.01 \leq X+Y \leq 2.0 \dots (3)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高吸水性樹脂の製造方法、特に懸濁重合により高吸水性樹脂を製造する方法の改良に関するものである。本発明方法で得られる高吸水性樹脂は、平均粒径が大きく、嵩密度が小さく、かつ吸水速度が大きいので、紙おむつ等に用いるのに好適である。

液中に一般式(1)で表されるリン酸エステル系分散剤をそれぞれ含有させておき、かつ疎水性有機溶媒を重合条件下に維持して、これにモノマー水溶液を逐次供給することを特徴とする方法。

【化1】



【0002】

10 【従来の技術】 最近、高吸水性樹脂に対する需要が急増している。その主たる用途は紙おむつや生理用品等の衛生材料であるが、他にも土壤保水剤、止水材、結露防止剤、鮮度保持剤、溶剤の脱水剤など種々の分野への応用が検討されている。高吸水性樹脂としては種々のものが提案されているが、現在のところ主流をなしているのは水溶性モノマーを重合して得られるものである。重合法としては、水溶性モノマー水溶液をそのままバルク重合させて含水したゲル状の重合体とし、次いでこれを粉碎したのち脱水・乾燥する方法と、水溶性モノマー水溶液を疎水性有機溶媒中で懸濁重合させる方法とが主に用いられている。このうち前者のバルク重合法は、重合後の粉碎及び脱水・乾燥が困難なので、粉碎工程を必要とせず、かつ脱水・乾燥の容易な後者の懸濁重合法が好ましいと考えられている。この方法では、疎水性有機溶媒として水と共に沸騰混合物を形成するものを用いることにより、生成した重合体粒子に含まれている水を、疎水性有機溶媒との共沸蒸留により容易に除去することができる。

【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】 懸濁重合法による高吸水性樹脂の製造にも、未だ解決すべきいくつかの問題点が残されている。その一つは懸濁重合法では、取り扱いに困難な微粒子状の高吸水性樹脂が生成し易いことである。この点の改良法として、特開昭57-158210号公報及び特公平1-17482号公報には、油溶性セルロースエステル又はセルロースエーテルを分散剤として用いることが記載されている。特開昭61-209201号公報には、炭素数12~24の直鎖アルキル基を有するモノアルキルリン酸塩を分散剤として用いることが記載されている。特開平6-93008号公報には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩を分散剤として用いることが記載されている。しかしこれらの方法では、平均粒径の大きな樹脂粒子を製造することはできるが、生成した樹脂粒子が装置器壁に付着し易かったり、安定した重合を行える条件範囲が狭いなどの問題がある。

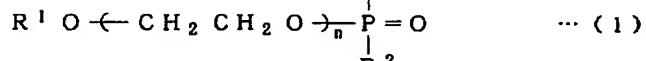
【0004】 また、高吸水性樹脂の主要用途である子供用紙おむつでは、高吸水性樹脂の使用量を増加させ、パルプ等のおむつ基材の使用量を減少させる傾向にあり、

50 これに伴って高吸水性樹脂が吸水の前後を通してパルプ

等のおむつ基材に固定されて移動し難いという樹脂固定性が要求されるようになってきている。この樹脂固定性に対しては、樹脂粒子の表面の凹凸が大きく、樹脂粒子が相互に又はパルプ等と係合し易いものが有利と考えられる。しかし懸濁重合により得られる樹脂粒子は一般に球状であって表面が平滑であり、この樹脂固定性の要求に対しては不利と考えられる。従って本発明は、平均粒径が大きく、かつ樹脂固定性の大きい高吸水性樹脂を、懸濁重合法により製造する方法を提供しようとするものである。

【0005】

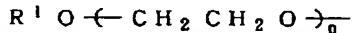
【課題を解決するための手段】本発明によれば、疎水性



【0007】(式中、 R^1 は炭素数8~30のフェニル基で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基を示し、 R^2 は水酸基又は

【0008】

【化4】



【0009】基を示す。nは1~30の整数を示す。)

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、高吸水性樹脂を与えることが知られている水溶性モノビニルモノマーであればいずれも原料として用いることができる。そのいくつかを例示すると、(イ) イオン性モノマー、例えば(メタ) アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸及びそのアルカリ金属塩等、(ロ) 非イオン性モノマー、例えば(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、N-メチロール(メタ) アクリルアミド等、(ハ) アミノ基含有モノマーやその4級化物、例えばジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリレート等が挙げられ、これらのモノマーは単独でもいくつかを併用することもできる。

【0011】これらの中でも好ましいものは、(メタ) アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、(メタ) アクリルアミド等である。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が用いられるが、得られる高吸水性樹脂の性能、工業的入手のしやすさ、安全性等の面からナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。通常はこれらの(メタ) アクリル酸、その塩及び(メタ) アクリルアミドより成る群から選ばれたモノビニルモノマー又はこれを主体とするものを用いる。

【0012】これらの水溶性モノビニルモノマーは、水溶液中におけるモノマー濃度が通常20重量%以上、好

有機溶媒に水溶性モノビニルモノマー及び重合開始剤を含有するモノマー水溶液を供給して懸濁重合させて高吸水性樹脂を製造するに際し、疎水性有機溶媒中に非イオン系分散剤を、モノマー水溶液中に一般式(1)で表されるリン酸エステル系分散剤をそれぞれ含有させておき、かつ疎水性有機溶媒を重合条件下に維持して、これにモノマー水溶液を逐次供給することにより、平均粒径が大きく、かつ樹脂固定性の大きい高吸水性樹脂を製造することができる。

10 【0006】

【化3】



ましくは25重量%~飽和濃度となるように用いられる。また、上記のイオン性モノマー、例えば(メタ) アクリル酸、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸等は、その少なくとも一部がアルカリ金属水酸化物や水酸

20 化アンモニウム等で中和された形、すなわち塩の形で使用するのが好ましい。中和の程度は通常20~100モル%、好ましくは30~100モル%である。

【0013】これらの水溶性モノビニルモノマー、特にアクリル酸系モノマーは架橋剤を併用しなくても重合時にある程度の自己架橋が生じて高吸水性樹脂を与えるが、吸水諸性能のバランスの良い高吸水性樹脂を得るには、上記のモノマーに架橋剤を併用することが好ましい。架橋剤としてはポリビニルモノマーや上記のモノマーの官能基と反応する官能基を2個以上有する化合物が

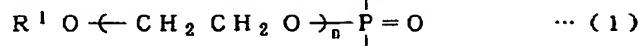
30 用いられる。すなわち、架橋構造の形成には、大別すれば、エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリビニルモノマーを共重合させる方法と、上記の水溶性モノビニルモノマーの官能基に、グリシジル基のようなこれと反応しうる官能基を2個以上有する化合物を反応させる方法がある。後者の方法は、官能基間の反応が重合前に生起すれば、これにより生成したエチレン性不飽和結合を2個以上有するモノマー化合物が共重合することになって、前者の場合と本質的には変わらないということができる。

40 【0014】エチレン性不飽和結合を2個以上有する架橋剤としては、(イ) ポリオールのジまたはトリ(メタ) アクリル酸エステル類、例えばポリオールがエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等であるもの、(ロ) 上記(イ)において、不飽和酸が(メタ) アクリル酸以外のもの、例えばマレイン酸、フマール酸等であるもの、(ハ) ビスアクリルアミド類、例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド等、(ニ) ポリエポキシドと(メタ) アクリル酸を反応させ

て得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類、(ホ)ポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステルを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、例えばポリイソシアネートがトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等であるもの、(ヘ)多価アリル化合物、例えばアリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリストールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルトリメリテート等が挙げられる。これらの中でも本発明では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

【0015】モノビニルモノマーの官能基と反応する官能基を2個以上有する架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物が挙げられる。これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が好ましい。ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリジジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。この中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。ハロエポキシ化合物としてはエピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が、イソシアネート化合物としては2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。架橋剤の使用量は、モノビニルモノマーに対して通常0~10重量%であるが、0~5重量%、特に0.01~1重量%であるのが好ましい。

【0016】重合開始剤としては、常用の水溶性ラジカル重合開始剤を用いればよい。そのいくつかを例示すると、(イ)過酸化水素、(ロ)過硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸アンモニウム等、(ハ)アゾ系開始剤、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス-(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)2塩



【0020】(式中、R¹は炭素数8~30のフェニル基で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基を示し、R²は水酸基又は

【0021】

酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド]等が挙げられる。これらの水溶性ラジカル開始剤は、単独でも混合しても使用することができる。また過酸化水素、過硫酸塩は、例えば亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン塩等を組み合わせてレドックス系の開始剤としても使用できる。これらの重合開始剤は、モノビニルモノマーに対して0.001~5重量%となるように用いられる。0.01~1重量%、特に0.02~0.75重量%となるように用いるのが好ましい。

【0017】懸濁重合の反応媒体である疎水性有機溶媒としては、基本的には水に溶け難く、重合に不活性であればいかなるものも使用できる。そのいくつかを例示すると、(イ)脂肪族炭化水素、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等、(ロ)脂環族炭化水素、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等、(ハ)芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。疎水性有機溶媒は水より低沸点でかつ水と共沸混合物を形成するものが好ましい。通常はn-ヘキサン、n-ヘプタン又はシクロヘキサン等が用いられる。疎水性有機溶媒は、モノマー水溶液に対して、通常0.5~10重量倍となるように用いられる。0.5~3重量倍、特に0.75~2.0重量倍となるように用いるのが好ましい。疎水性有機溶媒の比率が小さ過ぎると、分散剤が存在していても凝集し易くなり、所望の粒径の高吸水性樹脂を得るのが困難となる。逆にこの比率が大き過ぎると生産性が低下する。

【0018】本発明では疎水性有機溶媒中に非イオン系分散剤を含有させる。非イオン系分散剤としては疎水性有機溶媒に可溶又は親和力を有し、基本的にW/O型乳化系を形成するものであれば、いずれも用いることができる。通常はHLBが1~9、好ましくは2~7のものを用いる。そのいくつかを例示するとソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビトール脂肪酸エステル等が挙げられる。なかでもソルビタン脂肪酸エステルを用いるのが好ましい。これに対しモノマー水溶液中には、一般式(1)で40表されるリン酸エステル系分散剤を含有させる。

【0019】

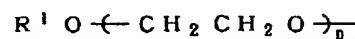
【化5】

O H



… (1)

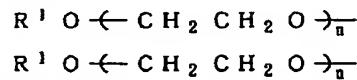
【化6】



【0022】基を示す。nは1~30の整数を示す。)

【0023】このリン酸エステル系分散剤は、刺激性及び毒性が低く、安全性の高い分散剤である。一般式

(1)において、R¹ は好ましくは炭素数8～23のアルキル基又はモノアルキルフェニル基である。nは2～15であるのが好ましい。R² が



【0025】基は同一であるのが好ましい。代表的かつ好ましいR¹ の例としては、ノニルフェニル基、オクチルフェニル基、トリデシル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、オクタデシル基、及びドデシルフェニル基等が挙げられる。市場で入手し得るこのリン酸エステル系分散剤は、通常はリン酸モノエステルとリン酸ジエステルとの混合物である。

【0026】疎水性有機溶媒中の非イオン系分散剤の濃度X (重量%) と、モノマー水溶液中のリン酸エステル系分散剤の濃度Y (重量%) とは、通常は下記式(2)及び(3)を満足させる範囲にあるようにする。

【0027】

$$[数2] 1 \leq Y/X \leq 10 \quad \dots (2)$$

$$0.01 \leq X+Y \leq 2.0 \quad \dots (3)$$

【0028】(2)式の範囲外では、多孔質状の高吸水性樹脂を得るのが困難である。また両者の濃度の和が0.01重量%よりも小さいと分散剤が少な過ぎて、モノマー水溶液を安定した液滴として分散させるのが困難となる。逆に濃度の和が2.0重量%を上回ると、懸濁重合により得られた高吸水性樹脂粒子を乾燥する際に樹脂粒子が凝集する傾向がある。

【0029】本発明では、疎水性有機溶媒を重合条件下に保ち、これにモノマー水溶液を逐次供給して懸濁重合させる。通常は疎水性有機溶媒を還流条件下に保ち、これにモノマー水溶液を一定速度で連続的に供給して懸濁重合させるが、所望ならばモノマー水溶液の供給速度は変化させてもよく、また供給を途中で一時的に中断してもよい。通常はモノマー水溶液の供給は、全重合時間の少なくとも20%、好ましくは40%以上の時間をかけて行う。なお全重合時間とは、重合開始から生成する樹脂粒子のモノマーの重合度が98%、好ましくは98.5%に達するまでの時間、又は重合操作を終了させるまでの時間のうち、いずれか短い方を意味する。また、モノマー水溶液は通常は上述のように、搅拌下の疎水性有機溶媒に供給して液滴に分散させるが、予め一部の疎水性有機溶媒と混合してから、重合条件下の疎水性有機溶媒中に供給してもよい。

【0030】本発明方法によれば5～100μmの微細な樹脂粒子が融着して一体化したような外観の顆粒状樹脂が得られるが、その生成機構は次のように考えられる。先ず重合初期に疎水性有機溶媒中に供給されたモノマー水溶液は、溶媒中の非イオン系分散剤の作用により、微細な液滴に分散して重合し、微細な樹脂粒子を形成する。しかしながら引続いてモノマー水溶液が供給されると、モノマー水溶液中のリン酸エステル系分散剤の

【0024】
【化7】

基である場合には、2つの

作用により非イオン系分散剤のモノマー水溶液を分散させる作用が低下し、モノマー水溶液が微細な水滴に安定して分散し難くなり、後から供給されたモノマー水溶液は、既に系内に存在している微細な樹脂粒子に吸収されるようになる。その結果、モノマー水溶液を吸収して表面が粘着性をおびた微細な樹脂粒子や、モノマー水溶液から新たに生成した樹脂粒子が相互に凝集して顆粒状の樹脂粒子を形成するものと考えられる。なお、重合系は強く搅拌されているので、微細な樹脂粒子が凝集して数百μmの大きさにまで成長すると、搅拌による分散作用により、それ以上の成長は実質上起らないものと考えられる。

【0031】重合反応は、重合開始剤にもよるが、通常は40～150℃で行われる。高温に過ぎると自己架橋が盛んとなって生成する樹脂粒子の吸水能が低下する。逆に低温に過ぎると重合に長時間を要するばかりでなく、突発的な重合を引き起して塊状物を生成する恐れがある。好適な重合温度は60～90℃であり、特に疎水性有機溶媒の還流条件下で重合を行うのが好ましい。

【0032】重合終了後は濾過や遠心分離により生成した樹脂粒子を回収し、常法により乾燥して製品とする。疎水性有機溶媒として水と共沸混合物を形成するものを用いた場合には、濾過等により樹脂粒子を回収する前に共沸蒸留により樹脂粒子を脱水するのが好ましい。本発明方法による懸濁重合では、所望の樹脂粒子を製造するための重合条件が広く、かつ重合槽器壁への樹脂の付着も少ないので、重合操作が容易である。また本発明方法により得られる樹脂粒子は、通常の懸濁重合法によって得られる真球状のものとは異なり、微細な粒子が融着して一体化したような構造を有している。その平均粒径は通常300～1000μmと大きく、取扱い上問題となる100μm未満の微粉末は殆んど含まれていない。従って本発明方法により得られる樹脂粒子は吸水速度が大きく、また吸水の前後を通じて樹脂固定性も大きい。

【0033】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、吸収容量、吸水速度、平均粒子径、かさ密度、吸水樹脂の固定性は以下により測定した。

(1) 吸収容量

250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)を500ccの人工尿に30分間浸漬する。ナイロン袋を引き上げ、空中に懸垂して15分間水切りしたのち、その重量(w₁ (g))を測定する。樹脂粒子約0.5gを採取し、その重量(w₂ (g))を精粹して上記のナイロン袋に入れる。これを500ccの人工尿

に30分間浸漬したのちナイロン袋を引き上げ、空気に懸垂して15分間水切りしてからその重量(w_3)(g)を測定する。

【0034】

【数3】

$$\text{吸収容量} = (w_3 - w_1) / w_2 \quad (\text{g/g})$$

【0035】なお、人工尿としては下記の重量組成のものを用いた。

尿素	1. 94%
塩化ナトリウム	0. 80%
塩化カルシウム	0. 06%
硫酸マグネシウム	0. 11%
純水	97. 09%

【0036】(2) 吸水速度

JIS K-7224に準じ、図1に示される装置を用いて測定した。樹脂粒子1.0gを小孔のあいた支持板に敷いた不織布上に均一な厚さとなるようにのせた。樹脂粒子層の下面を0.9重量%食塩水と接触させて樹脂粒子が食塩水を吸水する量を測定した。開始後20分間に吸水した0.9重量%食塩水の量をもって吸水速度とした。

【0037】(3) 平均粒子径

ASTM式標準篩を上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、32メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、120メッシュ、150メッシュ、受け皿の順に組み合わせ、最上の篩に樹脂粒子を約50g入れ、ロータップ式自動振盪器にて1分間振盪させた。各篩に残った樹脂粒子の重量を秤量し、全体重を100%として、重量分率より粒径分布を求め、重量基準の50%粒子径を平均粒子径とした。

【0038】(4) かさ密度

JIS・K-6721に準拠して行った。測定は3回実施し、平均値を求めた。

(5) 吸水した樹脂粒子の固定性

樹脂粒子2.5gをフラッフパルプ(目付: 150g/m²、大きさ19×7.5cm)上に均一に散布した。この樹脂粒子/フラッフパルプ複合体の上に同じ大きさのフラッフパルプを重ね、簡易的な吸水パッドを作成した。この吸水パッドに、油圧プレス機で室温下で100kgの荷重を20分間かけた後、0.9%生理食塩水125gを吸水パッドに吸水させた。この吸水したパッド上に3.5kgの鉄製のおもりをのせ、万能シエーカー(井内盛栄堂社製品、型番MS-1)を使用して、吸水パッドに対して水平方向に3分間(振盪数: 100回/分)振盪した。荷重を取り除き、パルプ内に存在する樹脂粒子および振動することでパルプ外にでてしまった樹脂粒子をそれぞれ回収して、その重量を測定した。樹脂粒子固定性を下式によって計算した。

【0039】

【数4】吸水した樹脂粒子の固定性(%) = {パルプ内の樹脂粒子(g)} ÷ {パルプ外の樹脂粒子(g) + パルプ内の樹脂粒子(g)} × 100

【0040】実施例1

アクリル酸186.9gに水12.2gを加え、さらに25重量%水酸化ナトリウム水溶液311.6gを冷却しつつ加えて中和した。生成した溶液に、エチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成社製品、デナコール EX810)を0.0940g、次亜リン酸ソーダ・1水和物を0.0190g、過硫酸カリウムを0.940g、及び分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸エステル(第一工業製薬社製品、プライサーフA210G、オキシエチレン基の平均重合度約7)を1.405g添加して溶解させ、モノマー水溶液を調製した。

【0041】攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した容量3リットルの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン624gを入れ、これに分散剤としてHLB=4.7のソルビタンモノステアレートを0.3120g加え、500rpmで攪拌した。フラスコを窒素ガスで置換したのち75℃に昇温させてシクロヘキサンを還流させた。これに上記で調製したモノマー水溶液を7.3g/分の滴下速度で70分間にわたって滴下した。滴下終了後、さらに75℃で30分間保持したのち、シクロヘキサンとの共沸により樹脂粒子の含水率が7%になるまで脱水した。攪拌を停止すると樹脂粒子がフラスコの底に沈降したので、デカンテーションにより樹脂粒子を分離し、90℃で乾燥して付着しているシクロヘキサン及び水を除去した。得られた樹脂粒子は1~50μmの一次粒子が互いに融着したような構造の顆粒状であった。この樹脂粒子の物性を表-1に、電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0042】実施例2

実施例1において、分散剤をモノマー水溶液中に0.638g、シクロヘキサン中に0.650g添加した以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。

【0043】実施例3

実施例1において、モノマー水溶液中の分散剤を2.500gとした以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。

【0044】実施例4

実施例1において、分散剤をモノマー水溶液中に1.560g、シクロヘキサン中に1.560g添加した以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。

【0045】実施例5

実施例1において、分散剤をモノマー水溶液中に5.110g、シクロヘキサン中に3.500g添加した以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果

を表-1に示す。

【0046】実施例6

実施例1において、モノマー水溶液中の分散剤を1.560gとし、かつシクロヘキサン中に分散剤としてソルビタンモノステアレートの代りにショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬社製品、DKエステル F-50）を1.560g加えた以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。

【0047】実施例7

実施例1において、モノマー水溶液中に分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸エステルの代りに、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル（第一工業製薬社製品、プライサーフA 212C）を1.560g加えた以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。

【0048】実施例8

アクリル酸145.4gに水9.4gを加え、これに25重量%水酸化ナトリウム水溶液242.3gを冷却しつつ加えて中和した。生成した溶液に、エチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール EX810）を0.0727g、次亜リン酸ソーダ・1水和物を0.0146g、過硫酸カリウムを0.727g、及び分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸エステル（プライサーフA 210G）を1.000g添加して溶解させ、モノマー水溶液を調製した。

【0049】攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス

導入管を付設した容量3リットルの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン624gを入れ、これに分散剤としてHLB=4.7のソルビタンモノステアレートを0.312g加え、500rpmで搅拌した。フラスコを窒素ガスで置換したのち75℃に昇温させてシクロヘキサンを還流させた。これに上記で調製したモノマー水溶液を5.7g/分の滴下速度で70分間にわたって滴下した。滴下終了後、さらに75℃で30分間保持したのち、実施例1と全く同様に後処理して、1~50μmの一次粒子が互いに融着したような構造の顆粒状の樹脂を得た。結果を表-1に示す。

【0050】比較例1

実施例1において、モノマー水溶液中に分散剤を添加せず、かつシクロヘキサン中の分散剤を1.56gとした以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合させた。結果を表-1に示す。この樹脂の顕微鏡写真を図3に示す。

【0051】比較例2

実施例1において、モノマー水溶液中の分散剤を1.405gとし、シクロヘキサン中には分散剤を添加しなかった以外は、実施例1と全く同様にして懸濁重合を行った。結果を表-1に示す。得られた樹脂粒子の顕微鏡写真を図4に示す。

【0052】

【表1】

表-1

	分散剤濃度(重量%) モノマー 水溶液相	分散剤の 濃度比 シクロヘキサン 相	分散剤の 合計濃度 (重量%)	高密度 (g/ml)	平均粒径 (μ m)	吸水速度 (g/g)	樹脂 固定性 (%)	吸収容量 (g/g)
実施例 1	0.275	0.050	5.5	0.325	0.39	395	55	84
実施例 2	0.125	0.104	1.2	0.229	0.36	385	54	86
実施例 3	0.489	0.050	9.8	0.539	0.45	415	54	79
実施例 4	0.305	0.250	1.2	0.555	0.38	350	57	85
実施例 5	1.000	0.561	1.8	1.561	0.38	355	53	83
実施例 6	0.305	0.250	1.2	0.555	0.42	435	51	85
実施例 7	0.305	0.250	1.2	0.555	0.28	355	53	84
実施例 8	0.252	0.050	5.0	0.302	0.41	425	52	81
比較例 1	0	0.250	-	0.250	0.76	240	21	28
比較例 2	0.275	0	-	0.275	0.82	775	23	35

【図面の簡単な説明】

【図1】吸水速度測定装置の概略図。

【図2】実施例1で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真。

【図3】比較例1で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真。

【図4】比較例2で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真。

【符号の説明】

1 ピュレット

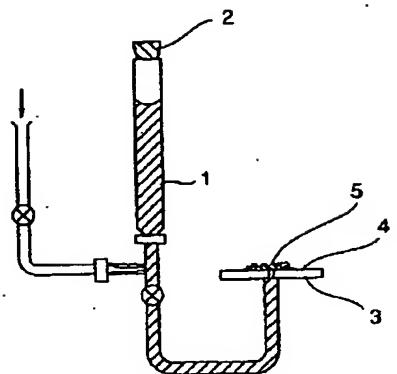
2 ゴム栓

40 3 小孔のあいた支持板

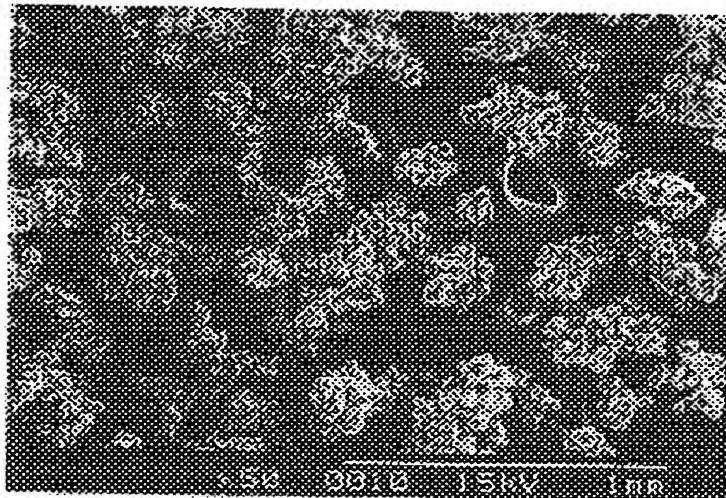
4 不織布

5 樹脂粒子

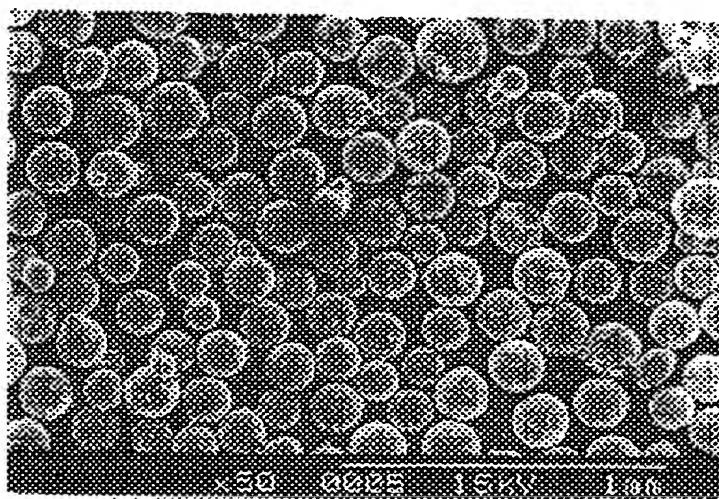
【図 1】



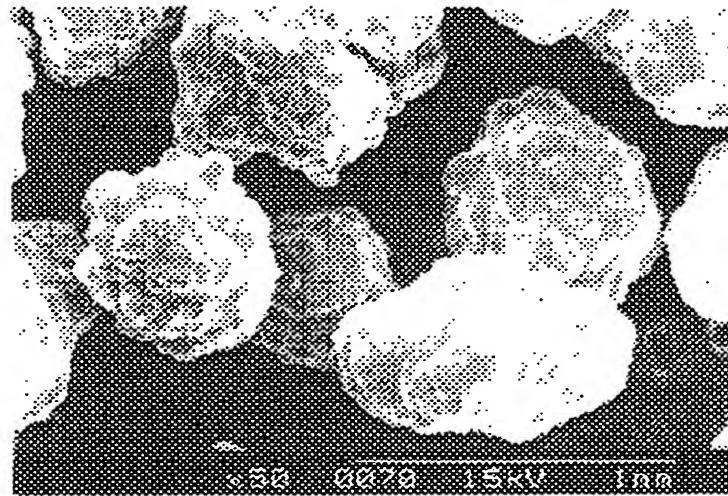
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.